

HERSTELLUNG UND EINIGE PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON MONOKRISTALLEN DER HALBLEITERVERBINDUNG CuPbAsS_3

T. KALA, M. FRUMAR und J. KLIKORKA

*Institut für allgemeine und anorganische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, Pardubice*

Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 15. Januar 1971

Es wurde die Verbindung CuPbAsS_3 in hoher Reinheit synthetisiert. Durch thermische und Strukturanalyse wurde die Inkongruenz ihres Schmelzpunktes (460°C) nachgewiesen. Auf Grund dieser Feststellung wurden Monokristalle des CuPbAsS_3 hergestellt. Durch die Untersuchung der Transporterscheinungen ($\vec{U} \parallel 010$) wurde der Defektelektronentyp der elektrischen Leitfähigkeit vom Beimischungstyp ($\sigma \approx 1,3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\Delta E = 0,33 \text{ eV}$), die Konzentration der freien Defektelektronen $p \approx 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und die Beweglichkeit $u \approx 0,9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit wurde die Voraussetzung hinsichtlich des vorherrschenden Mechanismus der Defektelektronenstreuung an den optischen Gitterschwingungen geschaffen und die charakteristische Debye-Temperatur ($\theta = 950 \text{ K}$) berechnet. Aus dem gemessenen Koeffizienten der thermoelektrischen Kraft und der Konzentration der freien Defektelektronen wurde die „effektive Masse der Zustandsdichte“ der freien Defektelektronen ($m_d = 0,90 \pm 0,1 m_0$) geschätzt. Wie festgestellt wurde, ist die untersuchte Verbindung im nahen Infrarotbereich photoelektrisch empfindlich ($\lambda_{\text{max}} \approx 935 \text{ nm}$). Mit Hilfe der Moss'schen Regel wurde aus dem Spektralverlauf der photoelektrischen Leitfähigkeit die Breite des verbotenen Bandes ($E_g \approx 1,31 \text{ eV}$) geschätzt. Dieser Wert steht mit dem aus dem Spektralverlauf des Absorptionskoeffizienten K ($1,33 \text{ eV}$) in guter Übereinstimmung.

Die Verbindung CuPbAsS_3 wurde erstmalig von Wernick, Geller und Benson¹ sowie von Wernick² im polykristallinen Zustand, und zwar durch direkte Synthese aus den Elementen hergestellt. Die gewonnenen Gußmassen waren nach Angaben der Autoren homogen^{1,2}. Von Schaber³ wurde die Verbindung CuPbAsS_3 durch Synthese aus Blei(II)- und Kupfer(II)-sulfid mit Arsen und Schwefel durch Schmelzen bei Temperaturen von ca. 700°C und nachfolgendem langandauerndem Glühen bei 250°C hergestellt. Wie von Schaber³ aus der Untersuchung der Röntgenfraktionen festgestellt wurde, kristallisiert die synthetisierte Verbindung CuPbAsS_3 im orthorhombischen System (Raumgruppe C_{2v}^7 - $\text{Pn}2_1\text{m}$ mit den Gitterparametern $a = 8,056 \text{ \AA}$, $b = 8,677 \text{ \AA}$, $c = 7,575 \text{ \AA}$). Der Schmelzpunkt der Verbindung CuPbAsS_3 beträgt nach Wernick² 460°C , die elektrische Leitfähigkeit der poly-

krystallinen Proben gehört dem Typ p an und die Breite des verbotenen Bandes beläuft sich auf 0,9 eV.

Die Verbindung CuPbAsS_3 findet sich in der Natur als Mineral Seligmannit. Nach Frondel⁴ kristallisiert sie in der Raumgruppe D_{2h}^{12} -Pnmm ($a = 8,04 \text{ \AA}$, $b = 8,66 \text{ \AA}$, $c = 7,56 \text{ \AA}$), nach der neueren Arbeit von Hellner und Leineweber^{5,6} gehört CuPbAsS_3 in das orthorhombische System (Raumgruppe C_{2v}^2 -Pn2₁m, $a = 8,081 \text{ \AA}$, $b = 8,747 \text{ \AA}$, $c = 7,636 \text{ \AA}$). Diese Werte sind den von Schaber gefundenen Werten bei den synthetischen Proben des CuPbAsS_3 sehr nahe.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Präparate wurden in zugeschmolzenen evakuierten Quarzampullen aus den sehr reinen Elementen synthetisiert. Das verwendete Arsen wies eine Reinheit von 99,999% auf, das Kupfer enthielt stellenmäßig $10^{-4}\%$ Ag und $10^{-5}\%$ Bi, Fe, Ni, Sn. Blei (99,999%) enthielt lediglich Spuren ($<10^{-3}\%$) von Fe und Cu. Der Schwefel wurde mittels des Verfahrens von Bacon und Fanelli⁷ mit nachfolgender zweimaliger Destillation in einer Quarzapparatur nachgereinigt. Auf Grund der Ergebnisse der Emissionsspektalanalyse enthielt der nachgereinigte Schwefel lediglich Calcium-, Magnesium- und Siliziumspuren.

Die Homogenität der gewonnenen Gußmassen wurde einerseits unter Zuhilfenahme eines metallographischen Mikroskops, andererseits mit Hilfe einer Elektronenmikrosonde mit X-Strahlen-Mikroanalysator vom Typ JXA-5 (JEOLCO, Japan) kontrolliert. Die Kristallorientierung wurde nach Auswertung von mit der Rückstrahlungsmethode aufgenommenen Röntgen-Laueogrammen durchgeführt. Die thermoelektrischen Kräfte wurden an herausgeschnittenen orientierten Monokristallen mit der Größe von ungefähr $10 \times 5 \times 2 \text{ mm}$, die in der Atmosphäre reinen Stickstoffs ($P \approx 0,1 \text{ Torr}$) zwischen Kupferblöcke bei einem Temperaturgefälle von 10 bis 15°C untergebracht waren, durch Messung ermittelt. Die thermoelektrische Spannung wurde mit Hilfe des Vibrations-Elektrometers „Univel“ (Tesla, Liberec) mit einem Eintrittswiderstand von $10^9 - 10^{11} \Omega$ gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit und die Hallische Spannung wurden in der Atmosphäre reinen Stickstoffs ($P \approx 0,1 \text{ Torr}$) mit der Gleichstrommethode in der von Fischer und Mitarbeitern⁸ konstruierten Apparatur gemessen. Die Intensität des magnetischen Feldes bewegte sich zwischen $4 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1}$ bis $8 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1}$. Die Hallische Spannung wurde durch Kompensation gemessen, als Nullindikator diente das Vibrations-Millivoltmeter „Va-J-51,1 (Vakutronik, Dresden).

Die Kristallnetzebenenabstände wurden mittels der Debye-Scherrerschen Methode unter Zuhilfenahme des Röntgengoniometers „URS 50 IM“ (Burevestnik, Leningrad) unter K_α -Strahlung einer Kupferanode bestimmt. Die K_β -Strahlung wurde mittels Ni-Filtern filtriert. Aus den gemessenen Diffraktionswinkeln wurden die Werte der Kristallnetzebenenabstände d/n mit Hilfe der Gillerschen Tabellen berechnet⁹.

Die Differenzthermoanalyse (DTA) wurde in dünnwandigen Quarzampullen mittels des Apparats „Derivatograph“ (MOM, Budapest), System Erdey-Paulik, durchgeführt. Die Ampullen wurden vor der Messung mit reinem Stickstoff gefüllt ($P \approx 0,1 \text{ Torr}$) und zugeschmolzen. Die Angaben des Thermoelements wurden auf Grund des Schmelzpunktes von reinem Cadmium und Zink korrigiert.

Die photoelektrische Leitfähigkeit wurde in der Atmosphäre von reinem Stickstoff ($P \approx 0,1 \text{ Torr}$) mittels der Wechselstrommethode mit unterbrochener Beleuchtung der Probe gemessen. Die Unterbrechungsfrequenz betrug 450 Hz, die Zeitdauer des Lichtimpulses war gleichlang wie die Verdunklungsdauer zwischen zwei Impulsen. Als Strahlungsquelle diente eine sorg-

fältig stabilisierte Wolframlampe mit Zeiss-Monochromator VSU 1. Die Intensität der auf die Probe auffallenden Strahlung war kleiner als 10^{-4} Ws cm^{-2} . Die Kurven der Spektralabhängigkeit der photoelektrischen Leitfähigkeit wurden auf die gleiche Energie der erregenden Strahlung umgerechnet. Die Änderungen des photoelektrischen Stroms wurden mittels Schmalbandverstärkers verstärkt und registriert. In einer analogen Apparatur wurden auch die Kurven der Spektraldurchlässigkeit der einzelnen Kristalle gemessen. Als Fühler diente der Zeiss-Photoelektronenvervielfacher M 13 gek.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die direkte Synthese der Verbindung CuPbAs_3 aus den Elementen bei Temperaturen von $700-800^\circ\text{C}$ mit nachfolgender Abkühlung bei einer Geschwindigkeit von ca. $2,5$ K/min, also im wesentlichen eine Reproduktion des Wernickschen Verfahrens^{1,2}, führte stets zum Entstehen einer zweiphasigen Gußmasse (Abb. 1*, 2*). Durch langandauerndes Glühen der heterogenen Gußmasse (400°C , 400 Std.) erfolgte, wie sich aus der Intensitätsmessung der Rückstoßelektronen und der Intensität der Fluoreszenz-Röntgenstrahlung auf einer Elektronenmikrosonde sowie aus den Ergebnissen der Röntgendiffraktionsanalyse ergab (Abb. 3), seine Homogenisierung.

Aus der Reihe der Versuche, Monokristalle der Verbindung CuPbAs_3 zu züchten, erwies sich die Methode der Zonenschmelze als am erfolgreichsten. Mit dieser

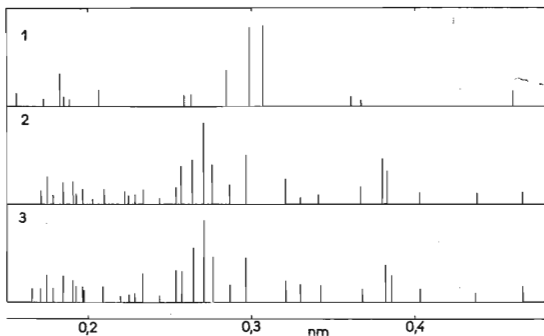


Abb. 3

Werte der Kristallnetzebenenabstände d/n

1 Probe nach der Synthese oder nach Schmelzen des CuPbAs_3 -Monokristalls, 2 dieselbe Probe nach dem Glühen (400°C , 400 Std.), 3 CuPbAs_3 -Monokristall.

* Siehe Beilage 3826 and 3827.

T.KALA, M.FRUMAR, J.KLIKORKA

Herstellung von Monokristallen der Halbleiterverbindung CuPbAsS_3



ABB. 1

Verteilung der Dichte der Elektronen, reflektiert von der blankpolierten Probeoberfläche nach der Synthese

Vergrößerung $657\times$; $t = 22^\circ\text{C}$.

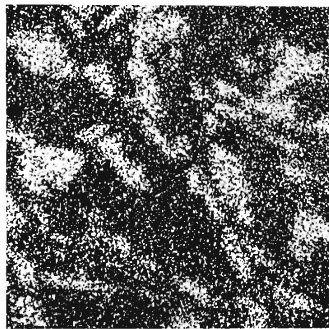


ABB. 2

Verteilung der Intensität der Fluoreszenz- CuK_α -Strahlung

Die Strahlung wurde mittels des Elektronenstrahls ($U = 30 \text{ kV}$) auf der in Abb. 1 abgebildeten Probeoberfläche angeregt. Die helleren Stellen werden durch die Phase mit höherer Kupferkonzentration gebildet. Vergrößerung $657\times$; $t = 22^\circ\text{C}$.

Methode gelang es, Monokristalle mit Ausmaßen von stellenmäßig einigen Zentimetern zu züchten. Wie die Ergebnisse der chemischen Analyse bestätigten, steht die Zusammensetzung der gewonnenen Monokristalle in guter Übereinstimmung mit der stöchiometrischen CuPbAsS_3 -Formel. Die Werte der Kristallnetzebenenabstände der hergestellten Monokristalle sind in Tabelle I angeführt. Die Frondel'schen Angaben⁴ zeigen in einigen Fällen geringfügige Abweichungen, und zwar offensichtlich zufolge der in der Arbeit⁴ verwendeten, weniger exakten Technik. In Tabelle I sind auch die gemessenen Werte der Relativintensitäten (I/I_1) der einzelnen Diffraktionslinien angeführt, die in der Arbeit⁴ lediglich geschätzt und in der Arbeit³ überhaupt nicht angegeben werden. Wie also aus den angeführten Angaben der Diffraktionsanalyse hervorgeht, gehören die CuPbAsS_3 -Monokristalle dem *ortho*-rhombschen System an (Raumgruppe C_{2v}^7 - $\text{Pn}2_1m$ mit den Gitterparametern $a = 8,08 \text{ \AA}$, $b = 8,74 \text{ \AA}$, $c = 7,64 \text{ \AA}$).

Wie aus den Ergebnissen der thermischen Analyse ersichtlich ist (Abb. 4), verläuft bei der Temperatur von $397-400^\circ\text{C}$ eine offensichtlich durch einen kleinen ΔH -Wert gekennzeichnete Wärmeänderung, bei der kein Schmelzen der Substanz erfolgt. Unserer Meinung nach handelt es sich demnach um eine Änderung der kristallographischen Anordnung des CuPbAsS_3 . Diese Änderung ist reversibel. Bei Temperaturen von $460-470^\circ\text{C}$ erfolgt vollständiges Schmelzen der Substanz. Die Verbindung CuPbAsS_3 zersetzt sich beim Schmelzpunkt und beim Erkalten wurde stets analog wie bei der direkten Synthese der Verbindung aus den Elementen eine zweiphasige Gußmasse gewonnen (Abb. 1 und 2). Erst langandauerndes Erhitzen des heterogenen Gußstückes auf Temperaturen von ungefähr 400°C gelang es, die Substanz von neuem zu homogenisieren.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der CuPbAsS_3 -Monokristalle betrug $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (300 K). Der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ist für Halbleiter typisch (Abb. 5). Im Bereich von 170 bis 420 K ist die Abhängigkeit $\log \sigma \sim 1/T$ linear und die aus der Beziehung $\sigma = \sigma_0 \exp \cdot (-\Delta E/2kT)$ berechnete Aktivierungsenergie ist durch den Wert $\Delta E = 0,32 \pm 0,03 \text{ eV}$ gegeben.

Wie aus den Polaritätsmessungen der thermoelektrischen Kräfte und der Hall'schen Spannung hervorgeht, sind die Defektelektronen in der gegebenen Verbindung als Majoritätsträger des Stroms anzusehen. Aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Hall'schen Beweglichkeit u_H berechnet. Diese Beweglichkeit sinkt mit der Temperatur verhältnismäßig rapid und falls sie in der ersten Näherung durch die Gleichung (1)

$$u_H = u_0 \cdot T^x \quad (1)$$

approximiert wird, ist der gemessene Wert $x < -3,0$. Ein derart niedriger Wert

des Exponenten schließt aus, daß in der Streuung der Defektelektronen bei den ionisierten und neutralen Beimischungen der vorherrschende Streuungsmechanismus zu erblicken ist. Es kann eher vorausgesetzt werden, daß die Streuung an den akustischen und optischen Gitterphononen erfolgt. Von Harrison¹⁰ wurden allgemein die Fälle der gemischten Streuung der Stromträger untersucht, wobei er feststellte, daß, wenn das Streuungsverhältnis an den optischen und akustischen Phononen 1 : 1 beträgt, der Exponent in der Gleichung (1) $x = -1,8$, wenn dieses Verhältnis 4 : 1 ist, $x = -2,3$. In unserem Fall ist x kleiner als $-2,3$ und der Beitrag der optischen

TABELLE I
Werte der Kristallnetzebenenabstände

hkl	$d/n, \text{Å}$				I/I_1	
	gefunden	berechnet	Schaber ³	Frondel ⁴	gefunden	Frondel ⁴
111	4,65 ₆	4,671	4,66 ₃	4,75	20	20
020	4,36 ₆	4,357	4,34 ₈	4,35	11	60
200	4,02 ₉	4,027	4,02 ₃	4,10	16	40
120	3,85 ₁	3,830	3,83 ₄	3,85	31	90
002	3,81 ₈	3,807	3,80 ₅	—	46	—
210	3,67 ₃	3,656	3,65 ₄	3,66	16	60
121	3,42 ₀	3,423	3,41 ₈	—	20	—
211	3,29 ₆	3,295	3,29 ₃	3,25	21	60
112	3,20 ₅	3,201	3,20 ₀	—	24	—
220	2,96 ₄	2,952	—	2,97	55	60
022	2,86 ₉	2,867	2,87 ₀	2,82	21	40
221	2,76 ₁	2,757	2,76 ₂	—	55	—
130	2,70 ₈	2,732	2,72 ₂	2,72	100	100
212	2,64 ₂	2,637	2,63 ₈	2,65	67	60
310	2,57 ₂	2,566	2,56 ₆	2,57	37	80
301	2,53 ₄	2,532	2,53 ₁	—	39	—
311	2,43 ₅	2,431	2,43 ₃	—	8	—
113	2,33 ₄	2,332	2,33 ₄	2,36	35	60
320	2,28 ₇	2,286	2,28 ₆	2,28	10	30
231	2,25 ₀	2,251	2,25 ₃	2,23	9	30
132	2,19 ₉	2,220	2,21 ₈	2,16	8	30
041	2,08 ₈	2,095	2,08 ₉	2,09	19	40
330	1,97 ₅	1,972	1,97 ₂	—	14	—
410	1,96 ₇	1,962	1,96 ₂	1,97	19	40
240	1,92 ₇	1,916	1,92 ₆	1,94	20	40
033	1,90 ₆	1,911	1,90 ₃	—	28	—
142	1,84 ₅	1,841	1,84 ₃	1,84	32	60
421	1,78 ₂	1,777	1,77 ₄	1,77	16	80
332	1,74 ₉	1,744	1,74 ₄	1,73	34	20

Phononen zum Gesamtstreuungsmechanismus ist also offensichtlich höher als 80%. Man kann damit in der ersten Näherung die übrigen Beiträge vernachlässigen und voraussetzen, daß die Streuung der Defektelektronen hauptsächlich durch die Interaktion mit den optischen Gitterschwingungen erfolgt. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit^{11,12} ist dann durch die Beziehung (2)

$$u_{0p} = \frac{ea_0}{(2m_0k\Theta)^{1/2}} \left/ \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon} \right)^{-1} \left(\frac{m_0}{m} \right)^{3/2} \left[\exp \frac{\Theta}{T} - 1 \right] \right. \quad (2)$$

gegeben. Die Versuchsergebnisse stimmen mit dieser Voraussetzung überein und die aus den gemessenen Werten berechnete charakteristische Temperatur beträgt $\Theta \approx 950 \text{ K}$.

Der Hall'sche Streuungsfaktor r_H ist im Fall der Streuung auf den optischen Phononen temperaturabhängig und kann mittels des von Lewis und Sondheimer^{13,14} vorgeschlagenen Verfahrens bestimmt werden. Die gefundenen r_H -Werte gestatten, die Konzentration der freien Defektelektronen p zu berechnen, da

$$R_H = (r_H)/pe. \quad (3)$$

Im Bereich von 200 bis 400 K ist die Abhängigkeit $\log p \sim 1/T$ linear. Die aus der Gleichung (4)

$$p = \sqrt{\pi/2} \cdot N_v \exp(-\Delta E/2kT) \quad (4)$$

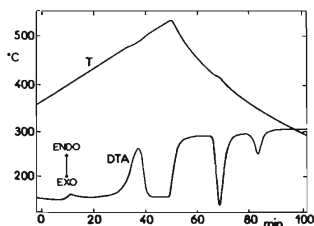


ABB. 4

Verzeichnis der thermischen Analyse des CuPbAsS_3 -Monokristalls

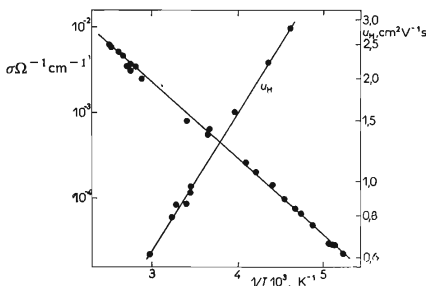


ABB. 5

Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (σ) und der Hall'schen Beweglichkeit (u_H) im CuPbAsS_3 ($\vec{U} \parallel 010; \vec{H} \perp 010$).

berechnete Aktivierungsenergie ist gleich dem Wert $\Delta E = 0,33$ eV. Bei 295 K bewegte sich die Konzentration der freien Defektelektronen der einzelnen Proben zwischen $7-9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, die Beweglichkeit betrug $u = 0,8-1,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Der Seebecksche Wert des Koeffizienten der thermoelektrischen Kräfte beträgt $\alpha = 830 \cdot 10^{-6} \text{ V deg}^{-1}$. Aus diesem Wert wurde die Lage der Fermischen Niveaufläche¹⁴ berechnet, da

$$\alpha = k/e \cdot [B(\eta) - \eta]. \quad (5)$$

Der Wert des Streuungsfaktors $B(\eta)$ ist bei der Streuung auf den optischen Phononen durch die Beziehung von Howarth und Sondheimer¹⁵ gegeben. Ihr Wert ($\Theta = 950 \text{ K}$, $T = 295 \text{ K}$) beträgt $B(\eta) = 1,84$. Nach Einsetzen der gemessenen Werte wurde festgestellt, daß das Fermische Niveau über dem oberen Rand des Valenzbandes 0,19 eV beträgt. Dieser Wert unterscheidet sich vom halben Wert der Akzeptorionisation $\Delta E/2$ um nicht mehr als kT . Dies steht in Übereinstimmung mit den Voraussetzungen der Theorie¹⁶ und es kann also geschlossen werden, daß die elektrischen Eigenschaften der CuPbAsS_3 -Monokristalle durch die elektrische Beimischungsleitfähigkeit vom Defektelektronentyp bestimmt werden. Diese Leitfähigkeit ist als Folge der Existenz tiefer Akzeptoren-Niveauflächen ($\Delta E \approx 0,33$ eV) aufzufassen. Aus dem festgestellten Wert der thermoelektrischen Kraft und der Konzentration der

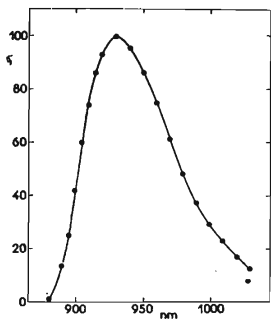


ABB. 6

Spektralabhängigkeit der photoelektrischen Leitfähigkeit des CuPbAsS_3 ($\vec{E} \parallel 010$)

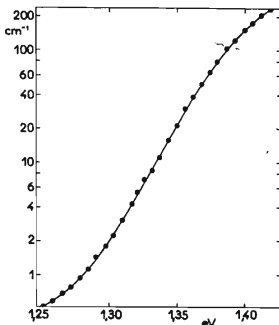


ABB. 7

Spektralabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten in der Nähe der Absorptionskante des CuPbAsS_3 ($\vec{E} \parallel 010$)

freien Defektelektronen wurde auf Grund der Gleichung (6) (siehe¹⁷)

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\ln \frac{2(2\pi m_0 kT)^{3/2}}{h^3 \cdot p} + \frac{3}{2} \ln \frac{m_d}{m_0} + B(\eta) \right] \quad (6)$$

die effektive Masse der Zustandsdichte der freien Defektelektronen auf $m_d = 0,90 \pm \pm 0,1 m_0$ geschätzt.

Die untersuchte Verbindung ist im nahen Infrarotbereich (Abb. 6) mit dem Empfindlichkeitsmaximum im Bereich von 935 nm photoelektrisch empfindlich. Aus dem Verlauf der Spektralabhängigkeit der photoelektrischen Leitfähigkeit wurde mit Hilfe der Moss'schen Regel¹⁸ die Breite des verbotenen Bandes auf $E_g \approx 1,31$ eV geschätzt. Aus den Messungen der Durchlässigkeit T wurde auf Grund der Beziehung

$$T_\lambda = [(1 - R)^2 \exp(-Kd)] / [1 - R^2 \exp(-2Kd)] \quad (7)$$

die Spektralabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten berechnet (Abb. 7). Zur Berechnung dienten die von Kosek¹⁹ gemessenen Werte des Reflektivitätskoeffizienten R . Aus dem Verlauf des Absorptionskoeffizienten K wurde mittels des von Platakis und Mitarbeitern²⁰ vorgeschlagenen Verfahrens die Breite des verbotenen Bandes in CuPbAsS₃ geschätzt. Der gefundene Wert (1,33 eV, 300 K) stimmt mit dem auf Grund der Moss'schen Regel aus dem Spektralverlauf der photoelektrischen Leitfähigkeit geschätzten Wert gut überein.

Die Verbindung CuPbAsS₃ gehört also zu den Halbleiterverbindungen mit geringer Beweglichkeit der Stromträger und mit der Breite des verbotenen Bandes 1,33 eV. In der vorliegenden Arbeit gelang es, ihre Monokristalle herzustellen und die physikalischen Grundeigenschaften zu bestimmen. Bei der Interpretation der gemessenen Werte wurde von uns in der ersten Näherung ein parabolischer Verlauf des Valenzbandes in der Nähe seines Maximums vorausgesetzt. Mit Rücksicht auf die niedrige Konzentration der freien Defektelektronen scheint eine solche Voraussetzung berechtigt zu sein. Eine Reihe von Eigenschaften der untersuchten Verbindung ist mit Rücksicht auf die Kristallsymmetrie offensichtlich anisotrop. Die Mehrzahl der Messungen wurde vorläufig in nur einer kristallographischen Richtung durchgeführt und bringt in sich die hieraus hervorgehenden Einschränkungen. Zur Präzisierung der ermittelten Angaben wird sicher die weitere, dieser Verbindung zuge dachte Untersuchung beitragen.

VERZEICHNIS DER SYMBOLE

a_0	Bohrscher Halbmesser ($\hbar^2 m_0^{-1} e^{-2}$)
$a, b, c,$	Gitterparameter (\AA)
$B(\eta)$	Streuungsfaktor
d	Dicke der Probe (cm)
$d\alpha/n$	Kristallnetzebenenabstände (nm)
\vec{E}	Intensität des elektrischen Feldes der elektromagnetischen Strahlung
ΔE	Aktivationsenergie der elektrischen Leitfähigkeit (eV)
E_F	Energie der Fermischen Niveaufläche (eV)
E_s	Breite des verbotenen Bandes (eV)
e	Elektronenladung (C)
\vec{H}	Intensität des magnetischen Feldes (Am^{-1})
ΔH	Enthalpieänderung (J)
h	Plancksche Konstante (Js)
I/I_1	Relativintensität der Diffraktionslinien
K	Absorptionskoeffizient (cm^{-1})
k	Boltzmannsche Konstante (eV deg^{-1})
m_0	Masse des freien Elektrons (g)
m	effektive Masse der Stromträger (g)
m_d	effektive Masse der Zustandsdichte der freien Defektelektronen (g)
N_v	effektive Dichte des energetischen Zustandes im Valenzband (cm^{-3})
p	Konzentration der freien Defektelektronen (cm^{-3})
P	Druck (Torr)
R	Reflektivitätskoeffizient
R_H	Hallsche Konstante ($\text{cm}^3 \text{C}^{-1}$)
r_H	Hallscher Streuungsfaktor
T	absolute Temperatur (K)
T_λ	Transmission
U	Intensität des elektrischen Feldes
u	Beweglichkeit ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
u_0	Konstante
u_H	Hallsche Beweglichkeit ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
α	Seebeckscher Koeffizient der thermoelektrischen Kräfte (V deg^{-1})
ϵ	Statische Permittivität
ϵ_∞	Permittivität bei Hochfrequenzen (F m^{-1})
η	reduzierte Fermische Niveaufläche (E_F/kT)
Θ	Debyesche charakteristische Temperatur (K)
σ	spezifische elektrische Leitfähigkeit ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
σ_0	Konstante
σ_r	relative Intensität des photoelektrischen Stroms

LITERATUR

1. Wernick J. H., Geller S., Benson K. E.: J. Phys. Chem. Solids 4, 154 (1958).
2. Wernick J. H.: US-Pat. 2882 195 (14. 4. 1959).
3. Schaber G.: Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Order No. 65-12, 928; Dissert. Abstr. 26, (7), 3870 (1966).
4. Frondel C.: Am. Mineralogist 26, 25 (1241).

5. Hellner E., Leineweber. G.: Z. Krist. 107, 150 (1956).
6. Leineweber G.: Z. Krist. 108, 161 (1956).
7. Bacon R. F., Fanelli R. J.: J. Am. Chem. Soc. 34, 1043 (1942).
8. Fischer G., Greig D., Mooser E.: Rev. Sci. Instr. 32, 842 (1961).
9. Giller J. L.: *Tablicy Mezploskostnych Rasstojanij*, 2. Teil. Izd. Nedra, Moskau 1966.
10. Harrison W. A.: Phys. Rev. 104, 1281 (1956).
11. Eggert H., im Buch: *Festkörperprobleme I* (F. Sauter, Red.), S. 298. Akademie-Verlag, Berlin 1962.
12. Fröhlich H.: siehe 11, S. 296.
13. Lewis B. F., Sondheimer E. H.: Proc. Roy. Soc. (London) 227, 241 (1955).
14. Kužel R.: Acta Univ. Carolinae, Mathem. Phys. 1, 57 (1968).
15. Howart D. J., Sondheimer E. H.: Proc. Roy. Soc. (London) A 219, 53 (1953).
16. Ansel'm A. I.: *Úvod do theorie polovodičů*, S. 191. Academia, Prag 1967.
17. Tauc J.: *Elektromotorické síly v polovodičích*, S. 133. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1958.
18. Moss T. S.: *Optičeskije Svojstva Poluprovodnikov*, S. 53. Izd. Inostr. Lit., Moskau 1961.
19. Kosek F.: Bisher nicht publiziert.
20. Platakis N. S., Sadagopan V., Gatos H. E.: J. Electrochem. Soc. 116, 1436 (1969).

Übersetzt von K. Grundfest.